

УДК 535.34

## ДЕГРАДАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХСЛОЙНЫХ ПОЛЫХ ЧАСТИЦ ZnO/SiO<sub>2</sub> ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ

© 2022 г. А. Н. Дудин<sup>а, \*</sup>, В. В. Нещименко<sup>а</sup>, Чундун Ли<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Амурский государственный университет, Благовещенск, 675027 Россия

<sup>б</sup>Харбинский политехнический университет, Харбин, 150001 КНР

\*e-mail: andrew.n.dudin@gmail.com

Поступила в редакцию 22.06.2021 г.

После доработки 18.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения в диапазоне 200–2500 нм и их изменений после облучения протонами с энергией 100 кэВ двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> и объемных микрочастиц ZnO. Представлено моделирование в среде GEANT4 воздействия протонов на ансамбль полых двухслойных частиц. Анализ экспериментальных и теоретических расчетов показал, что радиационная стойкость полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> меньше, чем объемных микрочастицах ZnO. Такой эффект увеличения радиационной стойкости двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> может быть обусловлен: их высокой удельной поверхностью, которая является стоком радиационных дефектов; наличием защитного аморфного слоя SiO<sub>2</sub> на поверхности микросфер ZnO, которые приводят к уменьшению концентрации центров поглощения в ZnO, обуславливающих поглощение в видимом диапазоне спектра.

**Ключевые слова:** оксид цинка, диоксид кремния, полые частицы, микросферы, деградация, оптические свойства, радиационная стойкость, дефекты, протоны, облучение.

DOI: 10.31857/S1028096022040069

### ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование поверхности оксидных микро- и наночастиц аморфным диоксидом кремния находит все большее применение при создании материалов с улучшенными физико-химическими свойствами [1–5]. Использование диоксида кремния в качестве модифицирующей добавки также показало свою эффективность и при создании порошков-пигментов на основе оксида цинка с высокими характеристиками отражательной способности [6].

Проведенные ранее исследования влияния морфологии поверхности частиц оксида цинка на их оптические свойства и радиационную стойкость показали [7, 8], что в полых частицах деградация оптических свойств под действием низкоэнергетических протонов и электронов происходит менее интенсивно по сравнению с объемными частицами микронных размеров.

Цель данного исследования заключалась в исследовании оптических свойств и радиационной стойкости к воздействию протонов порошков-пигментов на основе двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> сферической формы микронных размеров.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследовании в качестве эталона сравнения были использованы микропорошки ZnO, высокой степени чистоты 99.8% с характерным размером частиц 800–1200 нм. Двухслойные полые частицы ZnO/SiO<sub>2</sub> формировались при смешивании коллоидного раствора полистирольных частиц, этанола, 3-триэтоксисилпропиламина и ацетата цинка в объемном соотношении 25 : 250 : 1 : 5 в течение 1 ч при температуре 50°C с последующим добавлением тетраэтилортосиликата и 25% раствора гидроксида аммония в соотношении 5 : 25 в первичный раствор. Полученный раствор затем перемешивали в течение 2 ч при температуре 50°C. Полученный продукт был промыт несколько раз спиртом и высушен при 60°C на воздухе. Далее осуществляли ступенчатую термообработку от 200 до 600°C в течение 4 ч. Полистирольные частицы со средним размером 800–1000 нм были синтезированы при смешивании 50 мл этанола, 4.5 мл стирола, 0.02 г поливинилпирролидона, 0.114 г персульфата аммония в водяной бане при температуре 70°C.

Микрофотографии были получены в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100. Элементный анализ проведен с

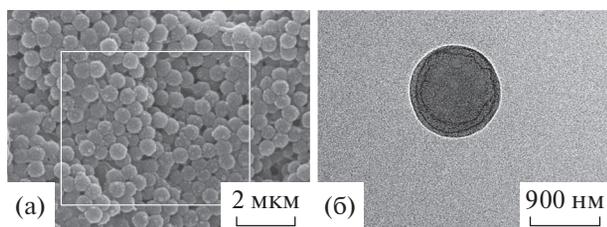


Рис. 1. РЭМ- (а) и ПЭМ-изображения (б) двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub>.

использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в растровом электронном микроскопе (РЭМ) фирмы Bruker, оснащенном детектором XFlash 5010. Удельная поверхность синтезированных двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub>, измеренная методом Брунауэра–Эммета–Теллера на приборе AutoSorb 6 ISA, составила  $48.4 \pm 4.1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD (40 кВ, 40 мА, CuK<sub>α</sub>) методом Дебая–Шеррера. Фазовый состав и параметры ячейки рассчитывали по программе MDI Jade 5.0 XRD.

Спектры диффузного отражения получали на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950 шагом 5 нм/с в диапазоне 250–2500 нм. Для подготовки образцов порошки были компактированы под давлением 1 МПа в стальные кюветы высотой 4 мм и диаметром 17 мм. Облучение осуществляли протонами с энергией частиц 100 кэВ, флуенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , плотностью потока  $1 \times 10^{12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  в вакууме  $5 \times 10^{-5} \text{ Па}$ . Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения ( $a_s$ ) рассчитывали в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96).

Моделирование радиационного воздействия на ансамбль, состоящий из полых двухслойных частиц, проводили с использованием программного пакета GEANT4 [9]. Смоделированные полые частицы имели сферическую форму диаметром 900 нм, толщину стенок наружного SiO<sub>2</sub> и внутреннего ZnO слоев составляла 50 нм. Построенные модели собирались в ансамбль, представляющий из себя пластину с параметрами  $2.4 \times 6.3 \times 6.3 \text{ мкм}$ , со смещенным на 450 нм вдоль плоскости YZ центральным слоем по типу ГЦК-упаковки. Микрочастица представляла собой куб размером 1000 нм. Генерацию протонов с энергией 100 кэВ осуществляли с помощью общего источника частиц. Профиль интенсивности пучка описан гауссовым распределением.

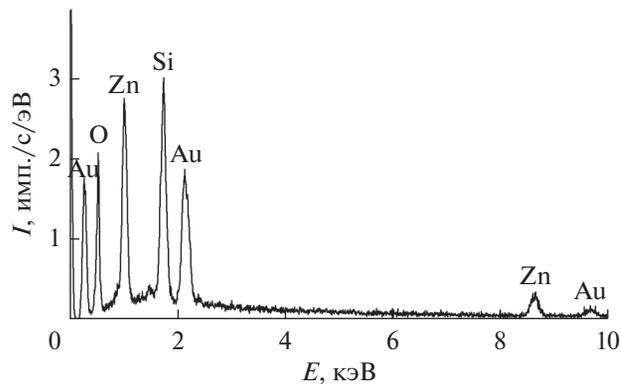


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлена область, анализируемая методом энергодисперсионного рентгеновского анализа, из которой следует, что полученные полые частицы ZnO/SiO<sub>2</sub> в ансамбле имеют сферическую форму со средним размером от 800 до 1200 нм, часть из которых образует агломераты, вероятно, связанные между собой аморфной фазой диоксида кремния. ПЭМ-изображения (рис. 1б) подтверждают предположение о формировании полых сферы, о чем свидетельствует низкий контраст цвета в центре частицы по сравнению с периферией. При детальном рассмотрении изображения можно различить структуры, напоминающие оболочки толщиной 30–70 нм. Первая оболочка характеризует образование полых частицы оксида цинка, вторая – слой диоксида кремния.

По данным элементного анализа в полученных частицах присутствует кислород, цинк, кремний и отсутствуют посторонние органические примеси в виде углерода и азота (рис. 2). Рентгенофазовый анализ свидетельствует (рис. 3) о формировании дополнительных фаз ZnSiO<sub>3</sub> и Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в полых частицах ZnO/SiO<sub>2</sub> помимо основной фазы ZnO. Широкое гало вблизи 20° на дифрактограмме указывает на наличие аморфной фазы. Присутствие метасиликатных фаз говорит о химическом способе связи поверхностного слоя диоксида кремния и внутреннего слоя оксида цинка.

Из спектров диффузного отражения следует (рис. 4), что коэффициент отражения в видимой области достигает 90% для полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> и микрочастиц ZnO. Отражательная способность полых частиц выше, чем объемных микрочастиц оксида цинка в области от 200 до 400 нм, что обусловлено присутствием аморфной фазы SiO<sub>2</sub> обладающей ярко выраженными ди-

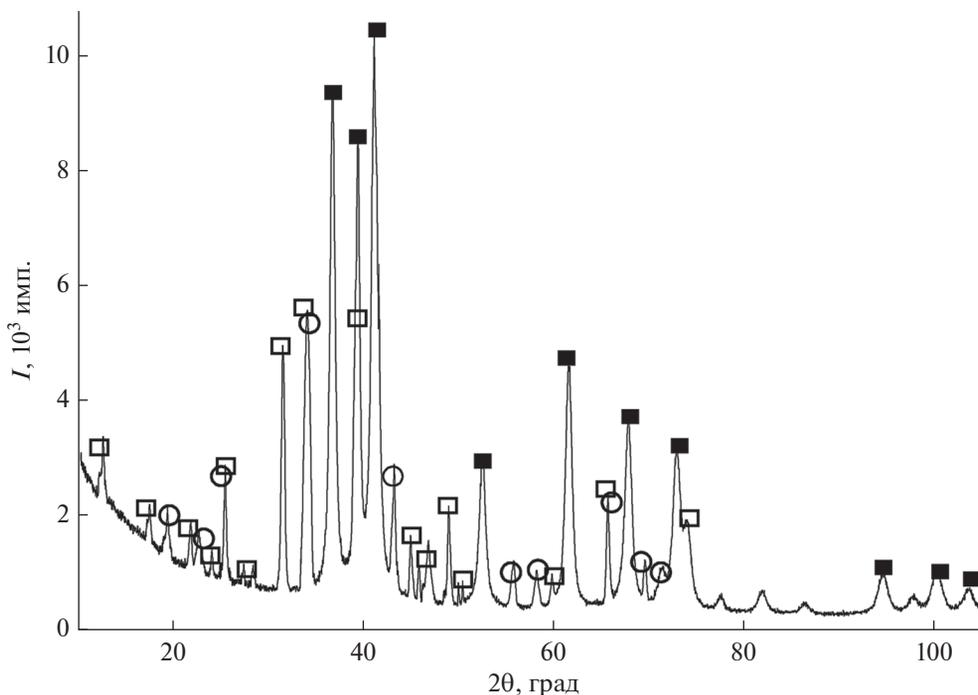


Рис. 3. Дифрактограмма двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> с выделенными пиками фаз: ZnO (закрашенные квадраты); Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (открытые квадраты); ZnSiO<sub>3</sub> (круги).

электрическими свойствами и большой шириной запрещенной зоны. Вероятно, что увеличение отражательной способности синтезированных частиц в УФ-области спектра определяется присутствием фазы Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, которая согласно литературным данным имеет высокий коэффициент отражения в этой области [10]. В ближней ИК-области коэффициент отражения порошков оксида цинка  $\rho$  существенно меньше достигает 5–10% и определяется высокой концентрацией свободных носителей заряда и хемосорбированных газов в оксиде цинка [11].

Из спектров наведенного поглощения после облучения протонами ( $\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda \Phi}$ , где  $\rho_{\lambda 0}$  и  $\rho_{\lambda \Phi}$  соответствуют спектрам диффузного отражения до и после облучения соответственно) с энергией 100 кэВ и флуенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (рис. 5) объемных и полых частиц следует, что воздействие ионизирующего излучения создает центры окраски, полосы которых образуют сплошной спектр поглощения в УФ- и видимой областях. Для микрочастиц ZnO характерны полосы поглощения с высокой интенсивностью в области от 2 до 3.2 эВ, в ближней ИК-области интенсивность полос незначительна. Двухслойные полые частицы ZnO/SiO<sub>2</sub> характеризуются практически в два раза меньшей интенсивностью поглощения в области от 2 до 3.2 эВ по сравнению с микрочастицами. В коротковолновой области регистрирует-

ся увеличение интенсивности полос поглощения: так, интенсивность полосы с максимумом вблизи 3.6 эВ равна 12%.

Из сравнения интегральной полосы наведенного поглощения после облучения протонами порошков ZnO с зернами микронных размеров с известными значениями энергии полос поглощения собственных дефектов, способных поглощать в данных диапазонах [12–17], следует, что основной вклад в поглощение вносят межзель-

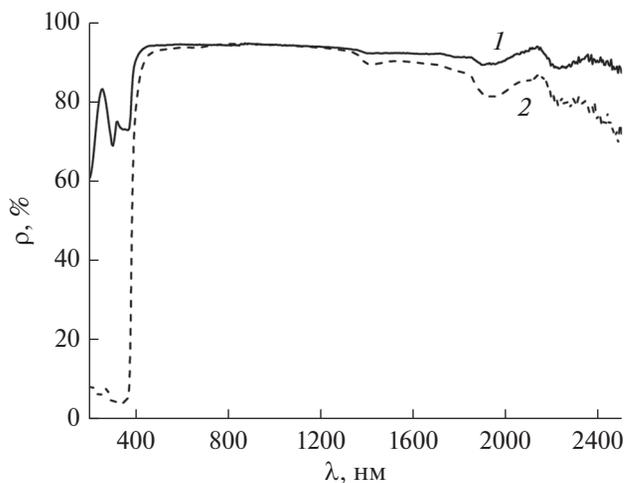
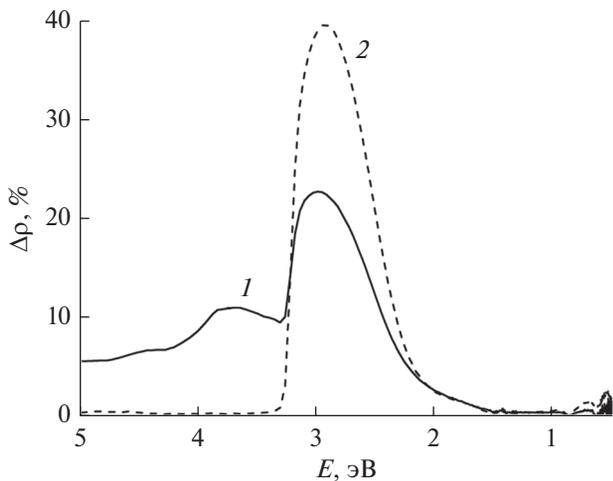


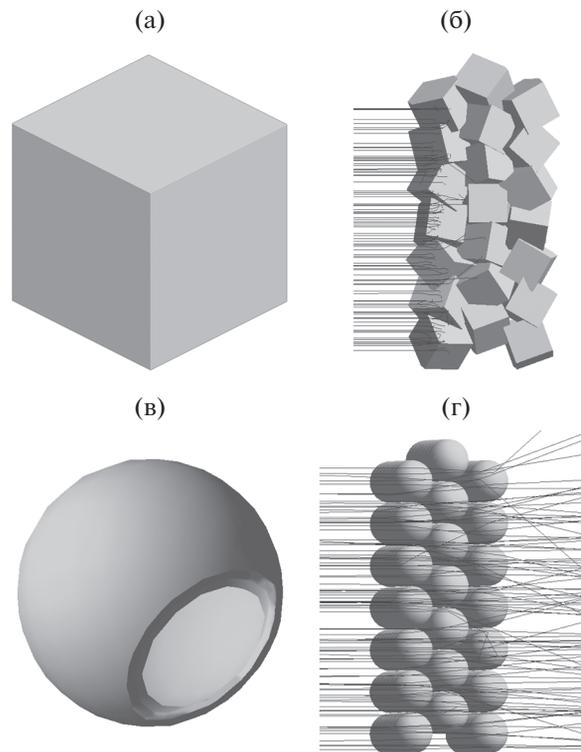
Рис. 4. Спектры диффузного отражения двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> (1) и микрочастиц ZnO (2).



**Рис. 5.** Спектры наведенного поглощения двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> (1) и микрочастиц ZnO (2) после облучения протонами с энергией 100 кэВ и флуенсом  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

ные ионы цинка  $Zn_i^+$ , кислородные вакансии  $V_O^\bullet$ , вакансии цинка  $V_{Zn}^+$  и  $V_{Zn}^{++}$ . Как в случае микрочастиц, так и полых частиц интенсивность полос поглощения в диапазоне энергии от 1 до 2 эВ мала. Эти полосы обусловлены межузельным кислородом  $O_i^X$  и  $O_i^X$  и вакансиями кислорода  $V_O^X$ .

Для двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> в ансамбле центрами поглощения, помимо радиационных дефектов в оксиде цинка, могут быть центры поглощения, связанные с индуцированными дефектами в диоксиде кремния. Так, в низкоэнергетической области спектра полосы поглощения могут быть обусловлены пероксидными группами  $\equiv Si-O-O-Si \equiv$  (3.8 эВ), диоксисилановыми группами  $(\equiv Si-O)2Si(O_2)$  (3 эВ), пероксидными радикалами  $\equiv Si-O-O^\bullet$ , немостиковым кислородом  $\equiv Si-O^\bullet$  и межузельным кислородом, поглощающими в области от 2 до 1 эВ [18–24]. В высокоэнергетической области спектр поглощения определяется поверхностными центрами  $E_{s1}'$ ,  $E_{s2}'$  и  $E_{s3}'$ , которые локализованы на атомах трехкоординированного кремния с неспаренным электроном  $\equiv Si^\bullet$ . Большое количество оборванных связей в аморфном кремнии приводит к образованию большого количества кислородных вакансий, способных захватывать термализованные протоны с образованием  $E_{\beta}'$ -центров. Вероятно, в полых частицах ZnO/SiO<sub>2</sub> могут присутствовать центры поглощения в подрешетке метасиликатов цинка (ZnSiO<sub>3</sub> и Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), поглощающие в видимой области спектра [25].



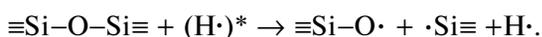
**Рис. 6.** Моделирование прохождения пучка первых 100 протонов через микрочастицу ZnO размером 1000 нм (а) и ансамбль микрочастиц (б), полую сферу ZnO/SiO<sub>2</sub> диаметром 900 нм с толщиной стенок 50/50 нм (в) и ансамбль сфер (г).

В целом дефектообразование при облучении протонами порошков оксидов обусловлено радиационным повреждением за счет механизмов ионизации и механизмов смещения, которые рассмотрены в [26] для оксида цинка и в [27] для диоксида кремния.

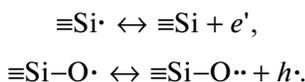
На рис. 6 изображены модели объемных частиц ZnO и двухслойных полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> в условиях воздействия распределенного пучка протонов с энергией 100 кэВ. Наблюдается выраженная поглощающая способность ансамбля микрочастиц ZnO (рис. 6б). Протоны теряют свою энергию в глубине слоя мишени и не проходят на вылет, в отличие от полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub>, поглощающая способность которых сравнительно мала.

Результаты численных расчетов воздействия радиационного излучения на ансамбль объемных частиц ZnO и полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> дают следующие значения общего количества первично выбитых атомов при прохождении пучка протонов с флуенсом  $5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ :  $7.59 \times 10^5$  и  $4.65 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$ . Расчетная концентрация образовавшихся первичных дефектов  $5.337 \times 10^{18}$  и  $3.175 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для микрочастиц и полых частиц соответственно.

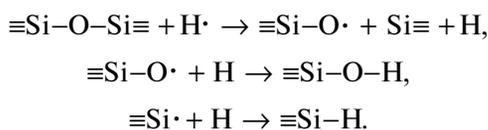
Особенностью взаимодействия протонов с двухслойными полыми частицами  $ZnO/SiO_2$  являются первичные процессы взаимодействия протонов с поверхностью аморфного диоксида кремния. Разрушаются мостиковые кислородные связи при взаимодействии с ускоренными протонами  $(H^*)^*$  с образованием дефектов на не мостиковых атомах кислорода и кремния с неспаренными электронами и термализованными протонами:



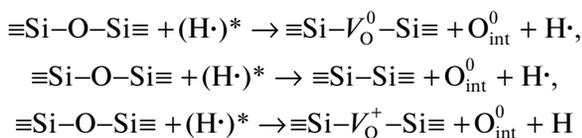
В ходе реакции могут спонтанно образовываться электронно-дырочные пары:



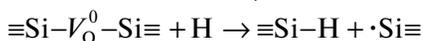
Образование гидроксильных групп при ассоциации термализованного протона на образовавшихся дефектах кремния и кислорода:



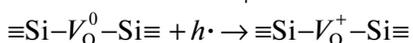
Вероятна и реакция с образованием кислородных вакансий ( $E'_\gamma$ ,  $E'_\delta$ ,  $E'_\beta$ -центров) либо связи кремний-кремний при упругом взаимодействии с мостиковым кислородом ускоренных протонов с последующей ассоциацией термализованных протонов на вакансиях кислорода:



(образование  $E'_\gamma$ -центра),

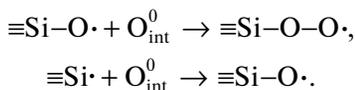


(образование  $E'_\beta$ -центра),

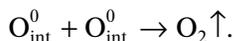


(образование  $E'_\delta$ -центра).

Образование перекисных радикалов и дефектов на не мостиковом атоме кислорода:



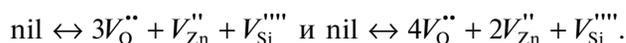
Образование молекулярного кислорода и его уход в вакуумный объем:



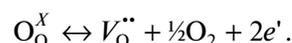
При воздействии протонов с полыми частицами наиболее вероятны процессы образования дефектов Шоттки в анионной подрешетке, когда выбитые из узлов атомы кислорода выходят из объема на поверхность, где, объединяясь в молекулы, остаются внутри объема полый частицы. Образовавшиеся при этом кислородные вакансии мигрируют вглубь сферического слоя. Образование пар Френкеля в катионной подрешетке при облучении протонами происходит по тем же механизмам, что и для микрочастиц.

Отличие эволюции радиационных дефектов в полых частицах от дефектов в микрочастицах может заключаться в том, что в полых частицах стоками электронных возбуждений будет являться как внутренняя, так и внешняя поверхность сферы. Взаимодействие между мобильными дефектами и между дефектами и стоками обуславливает наличие потока радиационно-индуцированных дефектов на постоянные стоки, а часть дефектов участвует в реакциях рекомбинации. В процессе облучения могут происходить процессы распада кластеров на точечные дефекты.

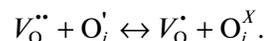
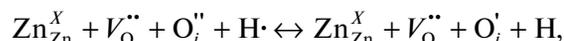
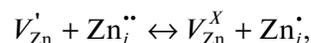
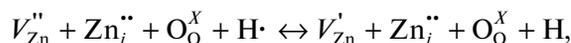
Каскад вторичных выбитых атомов может формировать в пограничных слоях из  $ZnSiO_3$  и  $Zn_2SiO_4$  разупорядочение по Шоттки с образованием вакансий в катионной и анионной подрешетке в различном зарядовом состоянии:



В результате локального нагрева материала в условиях низкого парциального давления кислорода в газовой фазе, находящейся в равновесии с соединениями  $ZnSiO_3$  и  $Zn_2SiO_4$ , кислород переходит из оксида в газовую фазу, оставляя в его кристаллической решетке кислородные вакансии:



Во внутренней части сферы из оксида цинка дефекты в катионной и анионной подрешетке могут образовываться при взаимодействии с термализованными протонами:



Термализованный водород и кислород могут диффундировать из решетки к поверхности сферы с последующей десорбцией. Оставшиеся после этого этапа дефекты равновесные и могут сохраняться длительное время. Эти дефекты будут определять оптические свойства облученного порошка.

Оценку оптических свойств также удобно проводить по интегральному коэффициенту поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$ , поскольку полосы поглощения дефектов в порошках ZnO и SiO<sub>2</sub> располагаются в различных областях спектра. Радиационную стойкость удобно оценивать по изменению интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $\Delta\alpha_s$ ). Из проведенных расчетов значения  $\Delta\alpha_s$  после воздействия протонами с энергией 100 кэВ, флуенсом  $5 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup> составляют для полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> 0.048, а для микрочастиц ZnO 0.067. Следовательно, радиационная стойкость полых частиц по значениям  $\Delta\alpha_s$  выше на 28% по сравнению с порошками ZnO. Указанные выше порошки, состоящие из полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub>, судя по  $\Delta\alpha_s$  и интенсивности полос  $\Delta\rho$ , обладают большей радиационной стойкостью. Эффект увеличения радиационной стойкости полых частиц ZnO/SiO<sub>2</sub> может быть обусловлен: их высокой удельной поверхностью, которая является стоком радиационных дефектов; наличием защитного аморфного слоя SiO<sub>2</sub> на поверхности микросфер ZnO, которые приводят к уменьшению концентрации центров поглощения в ZnO, обуславливающих поглощение в видимом диапазоне спектра.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что двухслойные полые частицы ZnO/SiO<sub>2</sub> обладают большей радиационной стойкостью к воздействию протонов по сравнению с объемными частицами оксида цинка микронных размеров. Более высокая радиационная стойкость при облучении протонами обусловлена релаксацией первичных радиационных дефектов в тонком слое сферы, а также отсутствием радиационных дефектов в объеме сферических частиц и малыми ионизационными потерями.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Y., Zhuang Y., He Y., Bai B., Wang X. // Nano Res. 2010. V. 3. № 8. P. 581. <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0019-3>
2. Laurentowska A., Jesionowski T. // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2012. V. 48. № 1. P. 63.
3. Canbay A.C., Aydogdu A. // Turk. J. Sci. Technol. 2009. V. 4. № 2. P. 121.
4. Dallali L., Jaziri S., Martinez-Pastor J. // Solid State Commun. 2015. V. 209–210. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.02.012>
5. Benchaabane A., Hajlaoui M.E., Hnainia N., Al-Tabakh A., Zeinert A., Bouchriha H. // Opt. Mater. 2020. V. 102. P. 109829. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109829>
6. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Yuriev S.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2014. V. 8. № 6. P. 1315. <https://doi.org/10.1134/S1027451014060366>
7. Neshchimenko V.V., Li C., Mikhailov M.M., Lv J. // Nanoscale. 2018. V. 10. № 47. P. 22335. <https://doi.org/10.1039/C8NR04455D>
8. Dudin A.N., Neshchimenko V.V., Yurina V.Y. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 4. P. 823. <https://doi.org/10.1134/S1027451020040242>
9. Agostinelli S., Allison J., Amako K. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2003. V. 506. P. 250. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01368-8](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01368-8)
10. Fang M., Lv J. // Mater. Lett. 2019. V. 255. P. 126538. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126538>
11. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Dedov N.V., Li C., He S. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2011. V. 5. № 6. P. 1152. <https://doi.org/10.1134/S1027451011120093>
12. Erhart P., Albe K., Klein A. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 205203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.205203>
13. Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 245202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.245202>
14. Lima S.A.M., Sigoli F.A., Jafellicci M.Jr., Davolos M.R. // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. P. 749. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00055-1)
15. Hu J., Pan B.C. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 154706. <https://doi.org/10.1063/1.2993166>
16. Sun Y., Wang H. // Physica B. 2003. V. 325. P. 157. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01517-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01517-X)
17. Lin B., Fu Z., Jia Y. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 943. <https://doi.org/10.1063/1.1394173>
18. Zaitsepin A.F., Kortov V.S., Biryukov D.Y. // Rad. Eff. Def. Solids. 2002. V. 157. P. 595. <https://doi.org/10.1080/10420150215765>
19. Boscaino R., Cannas M., Gelardi F.M., Leone M. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1996. V. 116. P. 373. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00073-0](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00073-0)
20. Skuja L. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 239. P. 16. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00720-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00720-0)
21. Nishikawa H., Watanabe E., Ito D., Ohki Y. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 179. P. 179. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90695-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90695-5)
22. Pantelides S.T., Lu Z.-Y., Nicklaw C., Bakos T., Rashkeev S.N., Fleetwood D.M., Schrimpf R.D. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2007.08.080>
23. Radtsig R.A.B., Senchenya I.N. // Russ. Chem. Bull. 1996. V. 45. P. 1849. <https://doi.org/10.1007/BF01457762>
24. Chavez J.R., Kara S.P., Vahneusden K., Brothers C.P., Pugh R.D., Singaraju B.K., Devine R.A.B. // IEEE Trans Nucl. Sci. 1997. V. 44. P. 1799.

25. Karazhanov S., Ravindran P., Fjellvåg H., Svensson B.G. // J. Appl. Phys. 2010. V. 106. № 12. P. 123701. <https://doi.org/10.1063/1.3268445>
26. Neshchimenko V.V., Mikhailov M.M. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 6. P. 1192. <https://doi.org/10.1134/S1027451019060442>
27. Li C., Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 319. P. 123. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.11.007>

## Degradation of the Optical Properties of Two-Layer Hollow ZnO/SiO<sub>2</sub> Particles after Irradiation with Protons

A. N. Dudin<sup>1, \*</sup>, V. V. Neshchimenko<sup>1</sup>, Chundong Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Amur State University, Blagoveshchensk, 675027 Russia

<sup>2</sup>Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang, 150001 People's Republic of China

\*e-mail: andrew.n.dudin@gmail.com

A comparative analysis of the diffuse reflectance spectra in the range 200–2500 nm and their changes after irradiation of two-layer hollow ZnO/SiO<sub>2</sub> particles and bulk ZnO microparticles with 100 keV protons is carried out. The simulation in the GEANT4 environment of the effect of protons on an ensemble of hollow bilayer particles is presented. An analysis of experimental and theoretical calculations showed that the radiation resistance of hollow ZnO/SiO<sub>2</sub> particles was lower than that of bulk ZnO microparticles. This effect of increasing the radiation resistance of hollow ZnO/SiO<sub>2</sub> particles can be due to: their high specific surface, which is a sink of radiation defects; the presence of a protective amorphous SiO<sub>2</sub> layer on the surface of ZnO microspheres, which lead to a decrease in the concentration of absorption centers in ZnO, which cause absorption in the visible range of the spectrum.

**Keywords:** zinc oxide, silicon dioxide, hollow particles, microspheres, degradation, optical properties, radiation resistance, defects, protons, irradiation.